

人類最初的人工プラスチック「フェノール樹脂」の ルネッサンス

著者	小西 玄一
雑誌名	化学と工業 = Chemistry and chemical industry
巻	57
号	9
ページ	927-928
発行年	2004-09-01
URL	http://hdl.handle.net/2297/37740

近畿支部

人類最初的人工プラスチック
「フェノール樹脂」のルネッサンス

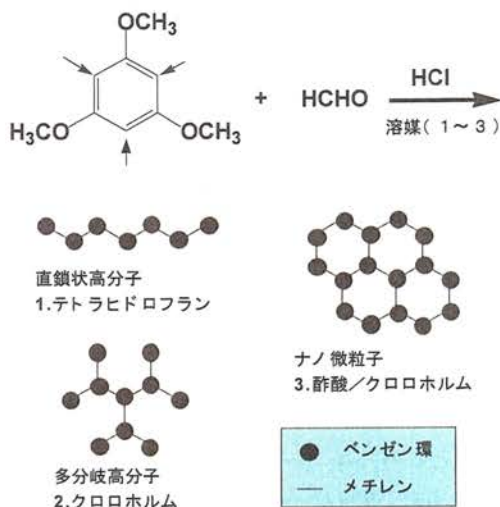
Gen-ichi KONISHI

小西玄一

ベークライト（フェノール樹脂）はフェノールとホルムアルデヒドとを付加縮合させることによって得られる熱硬化性樹脂であり、1907年にベークランドによって発明された最初的人工プラスチックである。日本では親友の高峰譲吉が1911年に製造を始めている。現在でも生活の至るところで使われており、その重要性は増す一方である。今、高峰の育った金沢の地で新しい視点からフェノール樹脂を見直すことにより、これまでにないユニークなナノマテリアルが生まれようとしている。まさに温故知新である。

デザイン型フェノールを用いる新しいフェノール樹脂の設計

人類最初的人工プラスチック（1907年）であるフェノール樹脂（ベークライト）は図1に示すようにフェノールとホルムアルデヒドとの付加縮合によって得られる熱硬化性樹脂であり、現在も耐熱材料から半導体基板用のレジストまで幅広く利用されている。なお発明者のベークランドはタイム誌の20世紀の100人に化学者として唯一選ばれている¹⁾。日本では親友の高峰譲吉が1911年に試作を開始しており、井本稔らの研究もありなじみの深い高分子である。筆者らはこのフェノール樹脂に新しい光をあてる研究を行っているが、その戦略の1つとして水酸基を機能分子で保護したフェノールを重合させることを試みた²⁾。水酸基を保護するとフェノールの反応性の低下や保護基の性質を利用して高分子の主鎖構造や分子量、立体化学を制御できるかもしれない。また使える反応溶媒の種類が大幅に増え反応場の制御も容易になる。そして何よりモノマーのバラエティが格段に増え、構造欠陥のない



カット：フェノール系化合物とホルムアルデヒドのシンプルな重合から美しい形が生まれる。外部環境でモノマーの反応性が変化し、直鎖状高分子、多分岐高分子、ナノ微粒子を選択的に合成することができる。

機能性フェノール樹脂を得ることができる。筆者はこの合成戦略を“デザイン型フェノールを用いる付加縮合”と名付けた（図1）。水酸基のないフェノール樹脂は、一見使い道がないように思えるが、ベンゼン環が短いメチレン基で連結された構造はビニル系や重縮合系の高分子とは全く異なる緻密な構造をしており、その主鎖に起因する耐熱性や機械的特性の生かされたユニークな材料を生み出すポテンシャルを有している。



小西玄一 金沢大学大学院自然科学研究科物質工学専攻 助手

〔経歴〕2000年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了、同年信州大学医学部助手、02年金沢大学工学部助手、04年から現職、現在NEDO産業技術研究助成事業推進中。〔趣味〕仏料理研究、ピアノ。〔専門〕合成化学、自律神経。〔連絡先〕920-1192 金沢市角間町（勤務先）
E-mail: gen@t.kanazawa-u.ac.jp

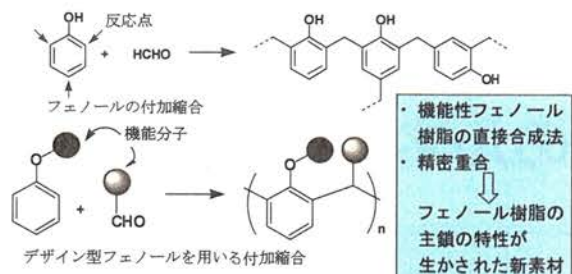


図1 従来のフェノール樹脂とデザイン型フェノールを用いる新しいフェノールポリマー

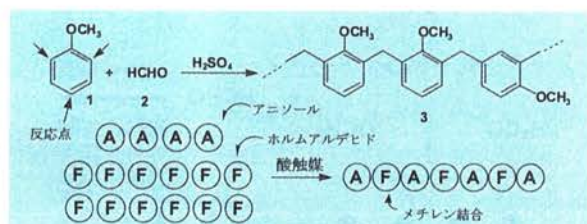


図2 アニソールのユニークな重合挙動。モノマーのモル比を合わせなくてもほぼ直鎖状になり超高分子量化も起こる

はじめに最も単純なフェノールのエーテル誘導体であるアニソール1とホルムアルデヒド2との重合を検討したところ、ユニークな特性を発見した(図2)。1は3つの反応点を持つが、ほとんど2点で反応して直鎖状高分子3になる。またこの反応は重縮合の一種であり、本来1と2を1対1で反応させないと高分子化しないはずであるが、仮に1と2を1対10で重合してもゲル化せず直鎖状高分子を与えるモノマーのモル比を合わせる必要のない特殊な重合系である。さらに反応条件を工夫すると、有機溶媒に可溶で分子量が500万を超えるほとんど直鎖状の超高分子量体が約10分で生成する。3は水酸基のあるフェノール樹脂と同様、良溶媒中でも球状に近い形態を示し、熱的にはより安定で溶融もしない。

また安息香酸エステルをホルムアルデヒドと付加縮合し、さらに加水分解することで結合位置が制御されたフェノール樹脂を合成した。この高分子は良溶媒中

で分子鎖が広がった形態をとっており、ポリマーブレンドへの応用が期待できる。このように精密重合及び物性制御への展望も見えてきた。

ナノマテリアルへの展開

1,3,5-トリメトキシベンゼンとホルムアルデヒドとの酸触媒による重合において、溶媒を変えるだけで直鎖状高分子、多分岐高分子、ナノ微粒子を選択的に合成できることを発見した³⁾(カット参照)。結果的に外部環境(溶媒)によってモノマーが反応点の数を変化させて各々の形が組み上げられると解釈でき、ユニークな現象である。そして得られる高分子も面白い。微粒子はほぼ単分散であり、その粒径は10 nm程度と現在最も合成が困難な領域の高分子ナノ微粒子である。内部でロックされたハチの巣のような形であると推定され、熱的には400℃まで安定である。硬く形状が安定しておりデンドリマーを超える性能を発揮するかもしれない。また直鎖状高分子はNMRを測定するとモノマーと変わらないほど鋭いピークを示す。これは高い立体規則性を示唆しており、その詳細なキャラクター化とキラル高分子への応用を展開している。

デザイン型フェノールからどんな面白い形や性質が現れてくるのかこの先も興味は尽きない。数年前まで生理学を研究していた私にとって、アドレナリンの高峰譲吉が日本のベークライトのパイオニアだと知ったときには正直驚いた。彼の育った金沢の街からベークライト、ポリフェノールに続く第3のフェノールポリマーと呼ばれるような夢の新素材を発信していきたい。

- 1) <http://www.time.com/time/time100/scientist/profile/baeke.html>
- 2) 小西玄一ほか, 接着, 48, 74 (2004).
- 3) G. Konishi et al., submitted.